

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

(A) 03-132669 (= 2825 288 B)

(43) Date of publication of application: 06.06.1991

(51)Int.CI.

G03G 9/097

(21)Application number: 01-269151

(71)Applicant: RICOH CO LTD

(22)Date of filing:

18.10.1989

(72)Inventor: KANEKO GIICHI

## (54) TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To hardly receive the influence of environment, such as humidity and temp., and to obtain the sufficient electrostatic charge quantity of toner particles by incorporating at least one of specific compds. into the toner.

CONSTITUTION: At least one of the compds. expressed by formula I are incorporated into the toner. In the formula I, R1 to R3 denote hydrogen, hydroxyl group, alkoxy group, methyl group, ethyl group, etc.; R1, R3 may be the groups which are the same as or different from each other., M denotes any of chromium, cobalt and iron; X denotes any of hydrogen, sodium, potassium, ammonium or org. amine. The sufficient electrostatic charge quantity of

the toner particles is obtd. in such a manner without being affected by the environment, such as temp. and humidity, and the fluctuations among the toner particles are eliminated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

# •1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD

E(21-B3, 21-B4) G(6-G5)	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> and R <sub>3</sub> = H, OH, alkoxy, methyl, ethyl, tert.  butyl, dialkylamino, morpholino, halogen  or nitro gp., which may be the same or  different from each other;	X = H, Ne. K, ammonium or organic amine.  The toner is obtd. by attaching the cpd. of formula (1) onto the surface of the powder particles mainly composed of thermoplastic resin, by mechanical energy. The powder particles are thus dyed by cpd. (1).	USE/ADVANTAGE  The toner is hardly affected by the environmental conditions such as temp. and humidity, and the image of high definition and high reproducibility of fine line can be formed continuously for a long time. (6ppW46CGDwgN00/0).	A-03132669-A
91-211162/29 E23 G08 S06 RICO 18.10.89 E(21 RICOH KK 19.10.740151 774 04) G03-00/09	th improved image definition - cordinated chromium complex to thermoplastic resin	The toner includes at least one cpd. of formula (1): $X = \frac{1}{100}$ Onto OH $\frac{1}{100}$ N = N $\frac{1}{100}$ N = N $\frac{1}{100}$ Part part		$R_{i} \xrightarrow{R_{i}} O \xrightarrow{O} N = N \xrightarrow{O} O O O O O O O O O O O O O O O O O O $

### JP2825288B2

## Bibliographic Fields

### **Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

第2825288号

(45)【発行日】

平成1

(43)【公開日】

平成3年(1991)6月6日

### Filing

(24)【登録日】

平成10年(

(21)【出願番号】

特願平1-269151

(22)【出願日】

平成1年(1989)10月18日

【審査請求日】

平成8年(1996)10月9日

## **Public Availability**

(45)【発行日】

平成1

(43)【公開日】

平成3年(1991)6月6日

## Technical

(54)【発明の名称】

電子写真用トナー

(51)【国際特許分類第6版】

G03G 9/097

[FI]

G03G 9/08 346

【請求項の数】

3

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

28 th 25288 numbers

(45) [Issue Date]

1998 (1998) November 18 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 (1991) June 6 days

(24) [Registration Date]

1998 (1998) September 1 1 day

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 1 - 269151

(22) [Application Date]

1989 (1989) October 18 days

{Request for Examination day}

1996 (1996) October 9 days

(45) [Issue Date]

1998 (1998) November 18 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 (1991) June 6 days

(54) [Title of Invention]

## **ELECTROPHOTOGRAPHY TONER**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G03G 9/097

[FI]

G03G 9/08 346

[Number of Claims]

3

Page I Paterra Instant MT Machine Translation

## JP2825288B2

【全頁数】	[Number of Pages in Document]
6	6
(56)【参考文献】	(56) [Cited Reference(s)]
【文献】	[Literature]
特開 昭58-152256(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Sho 58 - 152256 (JP,A)
【文献】	[Literature]
特開 昭49-27229(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Sho 49 - 27229 (JP,A)
【文献】	[Literature]
特開 昭60-97990(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Sho 60 - 97990 (JP,A)
【文献】	[Literature]
特開 昭63-138358(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Sho 63 - 138358 (JP,A)
【文献】	[Literature]
特開 昭64-90454(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Sho 64 - 90454 (JP,A)
【文献】	[Literature]
特開 昭63-282754(JP, A)	Japan Unexamined Patent Publication Sho 63 - 282754 (JP,A)
(58)【調査した分野】	(58) [Field of Search]
(Int. Cl. 6, DB名)G03G 9/08C	(International Class 6,DB name) G03G 9/08CA (STN)
(65)【公開番号】	(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]
特開平3-132669	Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 132669
Parties	
Assignees	
(73)【特許権者】	(73) [Patent Rights Holder]
【識別番号】	[Identification Number]
99999999	99999999
【氏名又は名称】	[Name]
株式会社リコー	RICOH CO. LTD. (DB 69-054-9118)
【住所又は居所】	[Address]
東京都大田区中馬込1丁目3番6号	Tokyo Prefecture Ota-ku Nakamagome 1-3-6
Inventors	
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
金子 義一	KANEKO Yoshikazu
【住所又は居所】	[Address]

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社 リコー内

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

小松 秀岳(外2名)

【審査官】

栗原 由紀

Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表わされる化合物の少なくとも 1 つを含有する電子写真用トナー。

一般式(I)

ただし、上記一般式(I)のうちで

 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は水素、水酸基、アルコオキシ基、メチル基、エチル基、ターシャリーブチル基、ジアルキルアミノ基、モルホリノ基、ハロゲン、ニトロ基を表わし、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は互いに同一の基でも違う基でもよい。

Mはクロム、コバルト、鉄のうちの何れかを表わ
I.

X は水素、ナトリウム、カリウム、ア

Inside of Tokyo Prefecture Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Komatsu Shuken (2 others)

[Examiner]

Kurihara Yuki

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

[X]

electrophotography toner。 which contains at least one of compound which is displayed with below-mentioned General Formula (I)

 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  displays hydrogen, hydroxy group, alkoxy group, methyl group, ethyl group, tertiary butyl group, dialkyl amino group, morpholino group, halogen, nitro group,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  is good even in basiswhich is different mutually even in same basis.

However, with among above-mentioned General Formula (I)

As for:mu which among chromium, cobalt, iron displaying,

X displays which among hydrogen, sodium, potassium,

有機アミンのうちの何れかを表わす。

#### 【請求項2】

熱可塑性樹脂を主成分とする粉体粒子表面に 前記一般式(I)で表わされる化合物を機械的エ ネルギーによって被着させてなることを特徴とす る電子写真用トナー。

### 【請求項3】

熱可塑性樹脂を主成分とする粉体粒子を前記 一般式(I)で表わされる化合物で染着させてなる ことを特徴とする電子写真用トナー。

## **Specification**

## 【発明の詳細な説明】

[産業上の利用分野] 本発明は電子写真、静電 記録等における静電荷像を現像するための新 規な 関する。

本発明はこのうち負に帯電する現像粉に関する ものである。

### 「従来の技術]

電子写真用トナーは摩擦帯電性を制御するため、染料、顔料等の荷電制御性物質を添加する 事が行われている。

この帯電制御性物質はトナーに正電荷を付与するものと、負荷電を付与するものとがあるが負荷電を付与するものとしては特公昭 41-20153号、特公昭 44-6397号、特開昭 57-14152号等に示されている如き合金属染料や、特開昭53-127726号、特開昭59-79256号等に示されているオキシカルボン酸の金属錯体等がある。

これらの化合物はトナーの電荷制御としての性能は十分であるが、高画質化、高耐久化、環境変動による安定性の点において満足できるものではなかった。

## [発明が解決しようとする課題]

本発明は従来技術の問題を解決して下記の特性を有するトナーを提供しようとするものである。

1.トナー粒子の帯電量が十分に得られ、かつトナー粒子間のバラツキが無いトナー、

ammonium, organic amine.

#### [Claim 2]

Applying compound which in powder body particle surface which designates the thermoplastic resin as main component is displayed with aforementioned General Formula (I) with mechanical energy, electrophotography toner, which becomes and makes feature

### [Claim 3]

dye exhaustion doing with compound which is displayed powder body particle which designates thermoplastic resin as main component with aforementioned General Formula (I) electrophotography toner。 which becomes and makes feature

## [Description of the Invention]

As for [Industrial Area of Application] this invention it regards novel toner in order to develop electrostatic charge image in electrophotograph, electrostatic recording etc.

this invention is something regarding development powder which the static charge is done in negative number among these.

## [Prior Art]

As for electrophotography toner in order to control friction charging property, adding dye, pigment or other charge controlability substance isdone.

As for this static charge controlability substance there are some which grant positive electric charge to toner and some which grant load electricity, but, there is a metal complex etc of hydroxy carboxylic acid which is shown in metal containing dye and Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 127726 number and the Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-79256 kind of number etc which are shown in Japan Examined Patent Publication Sho 4 1- 20153 number, the Japan Examined Patent Publication Sho 4 4-6397 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-14152 number etc as grants load electricity.

As for these compound as for performance as electric charge control of toner itis a fully, but it was not something which it can be satisfied at the point of stability with high image quality, increased durability, environment fluctuation.

## [Problems That Invention Seeks to Solve ]

this invention solving problem of Prior Art, is something which it triesto offer toner which possesses below-mentioned characteristic.

toner, where amount of charging of 1.toner particle is acquired by fully, at thesame time is not variation between

2.解像力及び細線再現性の優れた画像を与えるトナー、3.耐久性に優れた長期間の連続使用でも安定した画像を与えるトナー、

4.温湿度環境に影響されず安定した画像を与えるトナー.

[課題を解決するための手段]

上記課題を解決するための本発明の構成は、

(1)下記一般式(I)で表わされる化合物の少なくとも1つを含有する電子写真用トナー。

## 一般式(1)

ただし、上記一般式(I)のうちで  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は水素、水酸基、アルコオキシ基、メチル基、エチル基、ターシャリーブチル基、ジアルキルアミノ基、モルホリノ基、ハロゲン、ニトロ基を表わし、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は互いに同一の基でも違う基でもよい。

Mはクロム、コバルト、鉄のうちの何れかを表わ し、 X は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニ ウム、有機アミンのうちの何れかを表わす。

(2)熱可塑性樹脂を主成分とする粉体粒子表面に前記一般式(I)で表わされる化合物を機械的にエネルギーによって被着させてなることを特徴とする電子写真用トナー。

(3)熱可塑性樹脂を主成分とする粉体粒子を前記一般式(I)で表わされる化合物で染着させてな

toner particle

toner, which gives image which is stabilized even with the continuous use of long period which is superior in toner, 3. durability which gives 2.resolving power and image where thin line reproducibility is superior

toner, which gives image which does not have an influence on 4. temperature and humidity environment and stabilizes

[means in order to solve problem]

As for constitution of this invention in order to solve above-mentioned problem,

electrophotography toner。 which contains at least one of compound which is displayed with (1) below-mentioned General Formula (I)

However,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  displays hydrogen, hydroxy group, alkoxy group, methyl group, ethyl group, tertiary butyl group, dialkyl amino group, morpholino group, halogen, nitro group among above-mentioned General Formula (I),  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  is good even in basis which is different mutually even in same basis.

The:mu displays which among chromium, cobalt, iron, X displays which among hydrogen, sodium, potassium, ammonium, organic amine.

Applying compound which in powder body particle surface which designates the(2) thermoplastic resin as main component is displayed with aforementioned General Formula (I) to mechanical with energy, electrophotography toner, which becomes and makesfeature

dye exhaustion doing with compound which is displayed powder body particle which designates (3) thermoplastic resin

ることを特徴とする電子写真用トナーである。

本発明の一般式(I)で示される化合物はオルトアミノフェノール誘導体をジアゾ化しフロログリシンと常法に従ってカップリングして得られるアゾ色素を金属化付与剤で処理する事により得られる。

以下に合成例について記す。

## 合成例 1

オルト フェノール 10.9 部、濃塩酸 35 部、水 350 部を撹拌溶解し、5 deg C 以下に冷却して亜硝酸ナトリウム 7 部、水 10 部の溶液を滴下し、そのまま 1 時間反応させジアゾ化をおこなった。

これとは別にフロログリシン 12.6 部、フリウム 4 部、水 200 部を室温下で撹拌し溶解した溶液を作製し、この中に前記ジアゾ化溶液をすこしずつ滴下し、滴下後、酢酸ナトリウム 14.4 部、水 30 部の溶液を滴下し、更に 1 時間反応させた後、析出した粉体を濾過し、十分に水洗した後乾燥して下記の構造を有する赤黒色の粉末を得た。

この粉体 12.3 部をジメ ド 50 部に溶解し、水酸化ナトリウム2部を加え、120 deg Cに加熱撹拌しつつ酢酸クロム 5.8 部を加え、110~120 deg C下で4時間撹拌後室温まで冷却し、濃塩酸 20 部水 100 部の混合溶液を加え、30分間撹拌後濾過、水洗、乾燥し 12.5 部の黒紫色の粉末を得た。

## 合成例2

2-ア -4-クロルフェノール 14.4 部、濃塩酸 35.5 部、水 350 部を加えて撹拌溶解したのち 5 deg C 以下に保ち亜硝酸ナトリウム 7 部、水 20 部の溶液を滴下し、更に 1 時間撹拌し、ジアゾ化を完結させた。

これとは別にフロログリシン 12.6 部、 リウム 4 部、水 200 部を室温下で撹拌し溶解し た溶液を作製し、この中に前記ジアゾ化溶液を as main component with theaforementioned General Formula (I) it is a electrophotography toner which becomes and makesfeature.

ortho amino phenol derivative diazotization doing compound which is shown with General Formula (I) of this invention and following to fluoroglycine and conventional method and coupling doing it is acquired by treating azo dye which is acquired with the metalation imparting agent.

You inscribe below concerning synthesis example.

## synthesis example 1

It agitated melted ortho amino phenol 10. 9 part, concentrated hydrochloric acid 3 5 part, water 350 part, cooled 5 deg C and orless dripped solution of sodium nitrite 7 part, water 10 part, 1 hour reacted that way and did diazotization.

水酸化 有 hgitates fluoroglycine 12. 6 part、 sodium hydroxide 4 part、 water 200 part separately from this under the room temperature and it produces solution which is melted, each filter whichamong these does aforementioned diazotization solution it drips, after dripping, drips solution of sodium acetate 14. 4 part、 water 30 part, furthermore 1 hour reaction later, it filters powder body which was precipitated, water wash after doing, drying in fully, it acquired powder ofred black which possesses below-mentioned structure.

While melting this powder body 12.3 part in dimethylformamide 5 0 part, heat and stir doing in 120 deg C including sodium hydroxide 2 part, under 110 - 120 deg C 4 hours agitation later it cooled to room temperature including chromium acetate 5.8 part, filtrationand water wash. of 30 min agitation later it dried including mixed solution of concentrated hydrochloric acid 2 0 part water 100 parts, acquired powder of blackish violet of 12.5 part.

## synthesis example 2

After agitating melting 2 -amino-4- chloro phenol 14. 4 part, concentrated hydrochloric acid 35. 5 part, including water 350 part itmaintained 5 deg C and or less dripped solution of sodium nitrite 7 part, water 20 part, furthermore 1 hour agitated, diazotization completed.

水酸化并hgitates fluoroglycine 12. 6 part、sodium hydroxide 4 part、water 200 part separately from this under the room temperature and it produces solution which is melted, at a

すこしづつ滴下し、滴下後酢酸ナトリウム 14.4 部の溶液を滴下し、更に室温で 1 時間反応した 後析出した粉体を濾過し、十分に水洗した後乾 燥して下記の構造を有する赤色の粉体を得た。

この粉体 14.3 部をジメ ド 60 部に溶解し、水酸化ナトリウム 2 部を加え、120 deg Cに加熱撹拌しつつ酢酸クロム 5.8 部を加え 110 deg C~120 deg C 下で 4 時間撹拌後室温まで冷却し、濃塩酸 20 部、水 100 部の混合溶液を加え、30 分間撹拌後濾過、水洗、乾燥し 15.2 部の黒紫色の粉体を得た。

## 合成例3

2-ア -5-クロルフェノール 15.4 部を濃塩酸 35.5 部、水 350 部に加えて撹拌溶解したのち 5 deg C 以下に冷却して亜硝酸ナトリウム 7 部、水 20 部の溶液を滴下し、更に 1 時間撹拌し、ジアゾ化を完結させた。

これとは別にフロログリシン 12.6 部、 リウム 4 部、水 200 部を室温下で撹拌し溶解し た溶液を作製し、この中に前記ジアゾ化溶液を すこしづつ滴下し、滴下後酢酸ナトリウム 14.4 部、水 30 部の溶液を滴下し、更に室温で 1 時間 反応させた後、析出した粉体を濾過し、十分に 水洗した後乾燥して下記の構造を有する暗赤 色の粉体を得た。

この粉体 14.6 部をジメ ド 60 部に 溶解し、水酸化ナトリウム2 部を加え、120 deg C に加熱撹拌しつつ酢酸クロム 5.8 部を加え time filterwhich among these does aforementioned diazotization solution it drips, afterdripping drips solution of sodium acetate 14. 4 part, furthermore 1 hour afterreacting, it filters powder body which was precipitated with the room temperature, water wash after doing, drying in fully, it acquired powderbody of red color which possesses below-mentioned structure.

While melting this powder body 14.3 part in dimethylformamide 6 0 part, heat and stir doing in 120 deg C including sodium hydroxide 2 part, under 110 deg C~120 deg C 4 hours agitation later it cooled to room temperature including chromium acetate 5. 8 part, filtrationand water wash, of 30 min agitation later it dried including mixed solution of concentrated hydrochloric acid 2 0 part, water 100 parts, acquired powder body of blackish violet of 15.2 part.

## synthesis example 3

After agitating melting 2 -amino-5-chloro phenol 15. 4 part in addition to concentrated hydrochloric acid 35. 5 part, water 350 part cooling 5 deg C, or less it dripped solution of sodium nitrite 7 part, water20 part, furthermore 1 hour agitated, diazotization completed.

水酸化布bgitates fluoroglycine 12.6 part、sodium hydroxide 4
part、water 200 part separately from this under the room
temperature and it produces solution which is melted, at a
time filterwhich among these does aforementioned
diazotization solution it drips, afterdripping drips solution of
sodium acetate 14.4 part、water 30 part, furthermore 1 hour
reaction later, it filters powder body which wasprecipitated
with room temperature, water wash after doing, drying in
fully, it acquired powderbody of bright red which possesses
below-mentioned structure.

While melting this powder body 14.6 part in dimethylformamide 6 0 part, heat and stir doing in 120 deg C including sodium hydroxide 2 part, under 110 - 120 deg C 4

110~120 deg C 下で4時間撹拌後室温まで冷却し、濃塩酸20部、水100部の混合溶液を加え、30分間撹拌後濾過、水洗、乾燥し12.5部の黒紫色の粉体を得た。

#### 合成例 4

2-ア -4-ジメチルアミノフェノール 7.6 部を濃塩酸 35.5 部、水 350 部に加えて撹拌溶解したのち 5 deg C 以下に冷却して亜硝酸ナトリウム 7 部、水 20 部の溶液を滴下し、更に 1 時間撹拌し、ジアゾ化を完結させた。

これとは別にフロログリシン 12.6 部、 リウム 4 部、水 200 部を室温下で撹拌し溶解した溶液を作製し、この中に前記ジアゾ化溶液をすこしづつ滴下し、滴下後酢酸ナトリウム 14.4 部、水 30 部の溶液を滴下し、更に室温で1時間反応させた後析出した粉体を濾過し、十分に水洗した後乾燥して下記の構造を有する暗紫色の粉体を得た。

この粉体 14.5 部をジメ ド 50 部に溶解し、水酸化ナトリウム2 部を加え、120 deg Cに加熱撹拌しつつ酢酸クロム 5.8 部を加え110~120 deg C下で4時間撹拌後室温まで冷却し、濃塩酸 20 部、水 100 部の混合溶液を加え、30 分間撹拌後濾過、水洗、乾燥し11 部の黒紫色の粉末を得た。

上述した方法で得られた一般式(I)の化合物を結着剤樹脂及び着色剤を主成分とするトナー中に配合するか、もしくは樹脂を主成分とする粉体表面に被着すること又は粉体に染着させることにより本発明のトナーが得られる。

本発明トナーの粉体粒子に使用されれる熱可 塑性樹脂としては従来公知のものを広く使用す ることができる。

例えば、スチレン、パラクロルスチレン、ビニルト ルエン、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ)アクリル hours agitation later it cooled to room temperature including chromium acetate 5. 8 part, filtrationand water wash, of 30 min agitation later it dried including mixed solution of concentrated hydrochloric acid 2 0 part, water 100 parts, acquired powder body of blackish violet of12.5 part.

### synthesis example 4

After agitating melting 2 -amino-4- dimethylamino phenol 7. 6 part in addition to concentrated hydrochloric acid 35. 5 part, water 350 part cooling 5 deg C, or less it dripped solution of sodium nitrite 7 part, water 20 part, furthermore 1 hour agitated, diazotization completed.

水酸化 有 bitates fluoroglycine 12.6 part、sodium hydroxide 4
part、water 200 part separately from this under the room
temperature and it produces solution which is melted, at a
time filterwhich among these does aforementioned
diazotization solution it drips, afterdripping drips solution of
sodium acetate 14.4 part、water 30 part, furthermore itfilters
powder body which 1 hour reaction later was precipitated with
room temperature, water wash after doing, drying in fully, it
acquired powderbody of dark violet which possesses
below-mentioned structure.

While melting this powder body 14.5 part in dimethylformamide 5 0 part, heat and stir doing in 120 deg C including sodium hydroxide 2 part, under 110 - 120 deg C 4 hours agitation later it cooled to room temperature including chromium acetate 5.8 part, filtrationand water wash. of 30 min agitation later it dried including mixed solution of concentrated hydrochloric acid 2 0 part, water 100 parts, acquired powder of blackish violet of 11 part.

compound of General Formula (I) which is acquired with method which thedescription above is done is combined in toner which designates binder resin and colorant as main component, or toner of this invention isacquired or by dye exhaustion doing in thing or powder body which isapplied to powder body surface which designates resin as main component.

It can be used by powder body particle of this invention toner and it can usethose of prior public knowledge widely  $\,$   $\,$   $\,$  as thermoplastic resin.

for example styrene, para chloro styrene, polymer, of vinyl toluene, vinyl chloride, vinyl bromide, vinyl fluoride, vinyl acetate, vinyl propionate, methyl (meth.) acrylate,

(メタ)アクリル 酸メチル、(メタ)アク 酸プロピル、(メタ)アクリル酸 n-ブチル、(メタ)ア クリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、 (メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリ ル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシ ル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)ア (メタ)アクリロニトリル、 クリル酸 2-クロロエ (メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、ビニルメ チルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイ ソブチルエーテル、ビニルメチルケトン、N-ビニ ルピロリドン、N-ビニルピリジン、エチレン、プロ ピレン、ブタジエン等の単量体の重合体、又はこ れら単量体の2種以上からなる共重合体、或い はそれらの混合物が挙げられる。

その他ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族系炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいな混合して使用できる。

着色剤としては、

### 黒色顔料:

カーボンブラック(オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、活性炭、木炭等);アニリンブラックのようなアジ 系顔料;金属錯塩アゾ色素。

## 黄色顔料:

黄鉛、亜鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化材、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジレーキ。

### 橙色顔料:

赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ GTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジ RK、ベンジジンオレンジ G、インダンスレンブリリアントオレンジ GK。

#### 赤色顔料:

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド 4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッド D、ブリリアントカーミン 6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン 3B。

ethyl (meth ) acrylate, propyl (meth ) acrylate n-butyl (meth ) acrylate, isobutyl (meth ) acrylate, dodecyl (meth ) acrylate, 2-ethylhexyl (meth ) acrylate, lauryl (meth ) acrylate, 2-hydroxyethyl (meth ) acrylate, hydroxypropyl (meth ) acrylate, (meth ) acrylic acid 2- chlorothyl, (meth ) acrylonitrile, (meth ) acrylamide, (meth ) acrylic acid, vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, vinyl isobutyl ether, vinyl methyl ketone, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl pyridine, ethylene, propylene, butadiene or other monomer or you can list copolymer, or the mixture of those which consists of 2 kinds or more of these monomer.

In addition polyester, polyurethane, polyamide, epoxy resin, rosin, modified rosin, terpene resin, phenolic resin, aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbon resin, aromatic type petroleum resin, chlorinated paraffin, paraffin wax etc is a alone to be, mixing, youcan use.

As colorant,

### black pigment:

carbon black (oil furnace black, channel black, lamp black, acetylene black, activated carbon, charcoal etc); azine pigment; metal complex salt azo dye, like aniline black

## yellow pigment:

yellow lead, zinc, cadmium yellow, yellow oxidation material, mineral fast yellow, nickel titanium yellow, naples yellow, naphthol yellow S. Hansa yellow G. Hansa yellow 10G, benzidine yellow G, benzidine yellow GR, quinoline yellow lake, permanent yellow NCG, Tartrazine Lake.

## amber pigment:

red color yellow lead, molybdenum orange, permanent orange GT R, pyrazolone orange, Vulcan Orange, indanthrene brilliant orange RK, benzidine orange G, indanthrene brilliant orange GK $_{\circ}$ 

## red color pigment:

ferric oxide、cadmium red、lead、mercury cadmium sulfide、Permanent Red 4R、lithol red、pyrazolone red、watch ング red calcium salt、lake red D、brilliant carmine 6B、eosin lake、rhodamine lake B、alizarin lake、brilliant carmine 3B。

## 紫色顔料:

マンガン紫、ファストバイオレット B、メチルバイ オレットレーキ。

#### 青色顔料:

紺青、コバルトブルー、アルカリブルー、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルーインダンスレンブルーBC。

## 緑色顔料:

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーン B、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエロー グリーン。

### 白色顔料:

亜鉛、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛。

#### 体質顔料:

バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワ イトカーボン、タルク、アルミナホワイト。

(塩基性、酸性分散の各染料等)ニグロシン、メ チレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロ ー、ウルトラマリンブルー等が挙げられる。

本発明にかかる静電荷像現像用トナーを作製するには前記一般式[I]で表わされる化合物を上記した樹脂及び着色剤、必要に応じて磁性材料、添加剤等をボールミルその他の混合機により充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類を相容せしめた中に着色剤を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉砕及び分級して均粒径 $5\sim20~\mu$  mのトナーを得る事ができる。

あるいは結着樹脂溶液中に材料を 散した後、噴霧乾燥する事により得る方法、あるいは結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とした後に重合させてトナーを得る重合法トナーの製造法等に一般式[I]の化合物を予め全部又は一部を除いて形成したトナーに事後的に一般式[I]の化合物を混合し、機械的衝撃力により表面に被着させる方法。

一般式[I]の化合物を溶解し、トナーを溶解しない溶媒によりトナー表面に一般式[I]の化合物を 染着する方法等によって本発明のトナーは得られる。

これらの方法により作製されたトナーは従来公知の手段で電子写真静電記録等における静電

## violet pigment:

manganese violet, fast violet B, methyl violet lake.

### blue pigment:

iron blue, cobalt blue, alkali blue, victria blue lake, phthalocyanine blue, nonmetallic phthalocyanine blue, phthalocyanine blue partially chlorinated product, fast sky blue indanthrene blue BC.

## green color pigment:

chromium green, chromium oxide, pigment green B, malachite green lake, fanal yellow green.

## white pigment:

zinc, titanium dioxide, antimony white, zinc sulfide, extender:

barite powder, barium carbonate, clay, silica, white carbon, tale, alumina white,

You can list (basic, acidic component scattering each dye etc) nigrosine, methylene blue, Rose Bengal, quinoline yellow, ultramarine blue etc.

electrostatic imaging toner which depends on this invention is produced, after satisfactory mixing resin and colorant, according to need magnetic material, additive etc which inscribed compound which isdisplayed with aforementioned General Formula [I] with ball mill other mixer, melt mixing doing making use of heated roll, kneader, extruder or other hot kneading machine, while mixing the resin mutually, dispersing or melting colorant, or, after cooling and solidification, powder fragment and classification doing, it can obtain toner of average particle diameter 5~20; mu m.

Or after dispersing material in binder resin solution, method of obtaining by spray drying doing. Or mixing specified material to monomer which should form binder resin, aftermaking emulsification suspension, polymerizing, method。 which mixes compound of General Formula [I] to toner which formed compound of the General Formula [I] in production method etc of polymerization method toner which obtains toner excluding all or part beforehand after fact, it applies to surface with mechanical impact force

compound of General Formula [I] is melted, in toner surface dye exhaustion is done isacquired compound of General Formula [I] toner of this invention with such as the method which by solvent which does not melt toner.

As for toner which is produced by these method all can beused for one for development in order image developing to

荷像を顕像化するための現像用には全て使用できる。

[実施例]

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明 する。

なお、実施例に記載の各成分の量(部)は重量 部である。

実施例1

do electrostatic charge image in electrophotograph electrostatic recording etc with means of prior public knowledge.

[Working Example]

Below, with Working Example, this invention is explained concretely.

Furthermore, quantitative (parts ) of each component which is stated in the Working Example is parts by weight.

Working Example 1

ポリスチレ	1
poly ス jp8 レ	1
カーボンブラック	. 10 部
carbon black	10 part
合成例-1の化合物	2部
compound of synthesis example - 1	2 part
マグネタイト	100 部
maghemite (DANA 4.3.7.1 )	100 parts

粉砕、分級して体積平均粒径 11 μm、電気抵抗 5×10<sup>11</sup> Ω·cm の磁性トナーを得た。

このトナーの帯電量は 18.5 μ c/g であった。

次にセレン感光体に通常の電子写真法で形成した静電潜像を現像装置により現像し、これを普通紙にコロナ放電を与えながら転写し熱定着したところ白ヌケのない鮮明な複写画像が得られた。

更に 50,000 枚の繰り返し複写テストを行った結果、ス ト中も安定して良好な画像が得られ、濃度も1.3~1.4を維持し、かぶりも認められず、ライン画像や写真画像も良好に維持した。

又更に 15 deg C、10%RH の低温低湿下、30 deg C、85%RH の高温高湿下でも同様な結果が 得られた。

実施例2

powder fragment, classification doing, volume-average particle diameter 11; mu m, electrical resistance 5 X 10<sup>11</sup>:oa -cm it acquired magnetic toner.

amount of charging of this toner was 18.5;mu c/g.

You developed latent electrostatic image which in selenium photosensitive material was formed next with the conventional electrophotography method with developing apparatus, while giving corona discharge to normal paper, you copiedand this when thermal fixation it does vivid copy image which does not have the white gap acquired.

Furthermore as for result of doing 50,000 repetition copy test, also inside of test stabilizing, satisfactory image was acquired, concentration and 1.3 - 1.4 was maintained, fogging were not recognized, maintained also line image and photograph image satisfactorily.

In addition furthermore similar result acquired even under low temperature low humidity of 15 deg C, 10%RH and under high temperature high humidity of 30 deg C, 85%RH.

Working Example 2

	1 1
ボリエス	
かりエス	1 -

poly S.	1
カーボンブラック	10 部
carbon black	10 part
合成例2の化合物	2部
compound of synthesis example 2	2 part

均粒径 11 µm の非磁性トナーを得た。

このトナーを鉄粉キャリア 100 部に対して 3 部を 混合し現像剤とした。

この現像剤を磁気ブラシ現像装置に入れ、セレン感光体上に通常の電子写真法で形成された 静電潜像を現像した。

このプロセスを 5 万枚連続テストで繰り返し行った後も高解像の鮮明な複写画像を維持した。

更に 15 deg C、10%RH、30 deg C85%RH で同様なテストを行ったところ、同様の結果が得られ温湿度に影響されないトナーであった。

## 実施例3

スチレン-n・ブチルメタクリレート共重合体(共重合比7:3) 100部 カーボンブラック 10部よりなる混合物を熱ロールにより加熱混練し、体積平均粒径 10μm の粒子を得た。

この粉体粒子に合成例3の化合物2部を加え、 均一になるように混合した。

この混合物をハイブリダイザー(奈良機械製作所製)に投入し、8,000rpmで5分間処理しボンと樹脂の混合粒子表面に合成例3の化合物を打ち込み保持させ、非磁性トナーを得た。

このトナーを鉄粉キャリア 100 部に対し 3 部を混合し、現像剤とした。

この現像剤を用いて実施例2と同様な装置をいて複写を行ったところ高解像の鮮明な画像が得られた。

更に 50,000 枚の繰り返し複写テストを行った結果、濃度が 1.3~1.4 を維持し、かぶりも認められず高解像度の画像を維持した。

nonmagnetic toner of equal particle diameter 11 ;mu m was acquired.

It mixed 3 part this toner vis-a-vis iron powder carrier 100 parts and made developer.

This developer was inserted in magnetic brush development device, latent electrostatic image which wasformed on selenium photosensitive material with conventional electrophotography method was developed.

This process after repeatedly doing with 50,000 continual test, the vivid copy image of high resolution was maintained.

Furthermore when similar test was done with 15 deg C, 10%RH, 30 deg C85%RH, it was a toner where similar result is acquired and does not have an influenceon temperature and humidity.

## Working Example 3

styrene-n\* butyl methacrylate copolymer (copolymerization ratio 7:3) blend which consists of 100 parts carbon black 10 part heating and mixing was donewith hot roll, particle of volume-average particle diameter 10; mu m was acquired.

In order in this powder body particle to become uniform including the compound 2 part of synthesis example 3, it mixed.

It threw this blend to Hybridizer (Nara Machinery Co. Ltd. (DN 69-054-3608) make), 5 min treated with 8,000 rpm,strike kept compound of synthesis example 3 in blended particle surface of carbon and the resin, acquired nonmagnetic toner.

It mixed 3 part this toner vis-a-vis iron powder carrier 100 parts, made the developer.

When copy was done making use of equipment which is similar to Working Example 2 making use of this developer vivid image of high resolution acquired.

Furthermore as for result of doing 50,000 repetition copy test, the concentration maintained 1.3 - 1.4, either fogging was not recognized andmaintained image of high contrast.

= Compara

又更に 15 deg C、10%RH の低温低湿下、30 deg C、80%RH の高温高湿下でも同様な効果が 得られた。

#### 実施例 4

アルコール溶媒中でポリビニルピロリドンを分散 安定剤としてスチレンと 2-エチルヘキシルメタク リレート(重量比 7:3)を共重合し体積平均粒径 7 μmで粒度分布幅の狭い球状重合体を得た。

この重合体 10 部を 70 部に分散しオイルブラック 860(オリエント化学社製)1 部及び合成例 4 で得た化合物 0.1 部を加え、50 deg Cに加温して撹拌し、そのまま 3 時間撹拌を続けて球状重合体に染料及び合成例 4 の化合物を染着し、濾別、乾燥し黒色の吸状粒子を得た。

次にこの染着物をトナーとして用い、キャリアに対し、4%のトナー濃度で混合し、レーザービームプリンターを用いてプリントアウトをしたところ高解像度の黒色画像が得られた。

繰返し 5,000 枚プリントした結果、濃度が 1.30~1.40 を維持し、かぶりは認められなかった。

更に 15 deg C、10%RH、30 deg C、85%RH の各環境下での同様なテストでも通常環境下と同様の優れた画像が得られた。

## [発明の効果]

以上説明したように、本発明のトナーは湿度、 温度等の環境の影響を受けにくく、トナー粒子 の帯電量が十分である。

従って、長期間連続使用しても解像力のよい、 細線再現性の優れた画像を安定して作成する ことができる。 In addition furthermore similar effect acquired even under low temperature low humidity of 15 deg C, 10%RH and under high temperature high humidity of 30 deg C, 80%RH.

### Working Example 4

styrene and 2 -ethylhexyl methacrylate (weight ratio 7:3) was copolymerized in alcohol solvent with the polyvinyl pyrrolidone as dispersion stabilizer and spherical shape polymer whose particle size distribution width is narrow with the volume-average particle diameter 7; mu m was acquired.

It dispersed this polymer 10 part to methanol 7 0 part and heating to 50 deg C oil black 860 (Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216) supplied) including 1 part and compound 0.1 part which is acquired with synthesis example 4, it agitated, continued 3 hours agitation that way and dye exhaustion did compound of dye and synthesis example 4 in spherical shape polymer, it filtered, driedand acquired sucking/absorbing condition particle of black.

Next it used this dye exhaustion ones as toner, it mixed with 4% toner concentration vis-a-vis carrier, when print out is done making use of laser beam printer black picture of high contrast acquired.

Repetition 5,000 as for result of printing, concentration maintained 1.30 - 1.40, fogging was not recognized.

Furthermore usually it is similar to under environment even with the similar test under each environment of 15 deg C, 10%RH, 30 deg C, 85%RH and image which is superior acquired.

## [Effect of Invention]

As above explained, toner of this invention is difficult to receive theinfluence of humidity, temperature or other environment, amount of charging of toner particle is fully.

Therefore, long period continuous use doing, resolving power it is good, stabilizing the image where thin line reproducibility is superior, it can draw up.